

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-313300

(P2003-313300A)

(43) 公開日 平成15年11月6日 (2003.11.6)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード* (参考)
C 0 8 G 79/00		C 0 8 G 79/00	2 H 0 4 7
	77/48	77/48	4 H 0 1 7
	77/58	77/58	4 J 0 3 0
C 0 9 K 3/10		C 0 9 K 3/10	Q 4 J 0 3 5
G 0 2 B 6/12		G 0 2 B 6/12	N
		審査請求 未請求 請求項の数 5	O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2002-122771 (P2002-122771)

(22) 出願日 平成14年4月24日 (2002. 4. 24)

(71) 出願人 000002200

セントラル硝子株式会社

山口県宇部市大字沖宇部5253番地

(72) 発明者 早川 直也

三重県松阪市大町1510番地 セントラル  
硝子株式会社硝子研究所内

(72) 発明者 横尾 俊信

京都府宇治市菟道門ノ前31-1-120

(74) 代理人 100108671

弁理士 西 義之

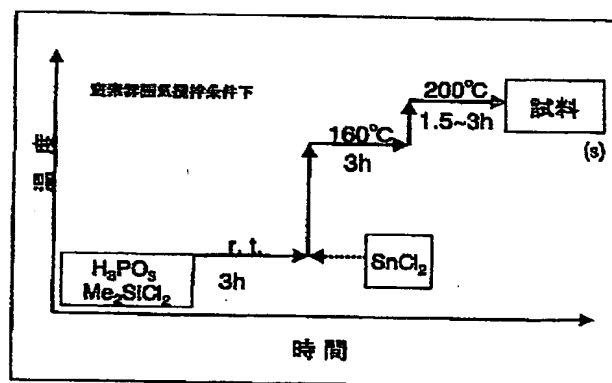
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機-無機ハイブリッド低融点ガラスおよびその製造方法

## (57) 【要約】

【課題】光導波路などの光機能性材料として有用な、成分に鉛を含まない新規な製造法による有機-無機ハイブリッド低融点ガラスを提供する。

【解決手段】アルキルクロロシラン ( $R_nSiCl_{4-x}$ ) および亜リン酸 ( $H_2PO_3$ )、を出発原料とし、更に、塩化スズ等の金属塩化物を共存させて、加熱して反応させ、緻密でかつ、軟化点の低い非晶質バルク体、即ち、光導波路などの光機能性材料として有用な、成分に鉛を含まない有機-無機ハイブリッド低融点ガラスを製造する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】  $xR_3SiCl_2 \cdot H_3PO_3$  ( $x=0, 1 \sim 3$ ) の組成を持つ有機-無機ハイブリッド低融点ガラス（ただしRはメチル基又はエチル基）。

【請求項2】  $xR_3SiCl_2 \cdot 2H_3PO_3 \cdot 2MCl_2$  ( $x=0, 1 \sim 2$ ) の組成を持つ有機-無機ハイブリッド低融点ガラス（ただしMは2価の金属、Rはメチル基又はエチル基）。

【請求項3】 請求項1または請求項2に記載の有機-無機ハイブリッド低融点ガラスに、Nb、Zr、Tiの酸化物、または、Fe、Co、Cu、Niを含む着色成分、希土類イオンとしてのEu、Sm、Nd、または有機色素を含有させたことを特徴とする有機-無機ハイブリッド低融点ガラス。

【請求項4】 アルキルクロルシランと亜リン酸を加熱し反応させることを特徴とする請求項1に記載の有機-無機ハイブリッド低融点ガラスの製造方法。

【請求項5】 アルキルクロルシランと亜リン酸および金属塩化物を加熱し反応させることを特徴とする請求項2に記載の有機-無機ハイブリッド低融点ガラスの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、低い軟化点を有する新規な低融点ガラスに関し、例えば、光導波路などの光機能性材料として有用な、低融点ガラスおよびその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来技術】 低温で軟化するガラスは「低融点ガラス」といわれ、古くから封着・封止材料、パッシベーションガラス、釉薬などとして広く用いられてきた。また、有機分子が熱分解しない程度の「低温」での焼成が可能のため、機能性有機分子を透明なガラスに分散する事によりフォトリソを支える基幹光機能性材料ともなり得る。

【0003】 例えば、Tickらが開発したSn-Pb-P-F-O系のガラスは100℃前後にガラス転移点を持ち、しかも優れた耐水性を示す。しかしながら、低融点ガラスはその主要構成成分に鉛を含み、昨今の環境保護の流れから代替材料に置き換える必要性がある。

【0004】 また、シリコンが、高分子ガラス的非晶質バルク体を形成することは知られている。シリコンの場合は、シロキサン骨格を有する高分子が絡み合うことにより、あるいは高分子間をある種の有機物で架橋することによりバルク体を得ることができた。このようにして得られたバルク体はプラスチックより高温でも安定なことから多くの応用がなされているが、基本的に気密性や長期安定性など低融点ガラスに劣る上、一般的に再溶解することができない。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 一方、非晶質バルク体（ガラス）の低温合成法としてはゾル-ゲル法や液相反応法が用いられてきた。ゾル-ゲル法は金属アルコキシドを加水分解-脱水縮重合することによりバルク体を得ることができる。しかしながら、バルク体といえども600℃以下の熱処理、即ち、焼成では完全に緻密なバルク体は得られない。実用材料としてみた場合、それ自身の強度不足や導入物質の酸化、水によるアタックが重大な問題となる。

【0006】 一方、液相反応法は収率が低く、また反応系にフッ酸などを用いることから、緻密なバルク体の合成は不可能であった。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明は、 $xR_3SiCl_2 \cdot H_3PO_3$  ( $x=0, 1 \sim 3$ ) の組成を持つ有機-無機ハイブリッド低融点ガラス（ただしRはメチル基又はエチル基）である。

【0008】 更に、本発明は、 $xR_3SiCl_2 \cdot 2H_3PO_3 \cdot 2MCl_2$  ( $x=0, 1 \sim 2$ ) の組成を持つ有機-無機ハイブリッド低融点ガラス（ただしMは2価の金属、Rはメチル基又はエチル基）である。

【0009】 本発明の有機-無機ハイブリッド低融点ガラスの構造式において、xが下限未満の場合は、水酸基が過大となってガラス化せずバルク体とならないため適当ではない。一方、xが上限値を越える場合は、ガラス化範囲を越え好ましくない。

【0010】 更に、本発明は、上記の有機-無機ハイブリッド低融点ガラスに、Nb、Zr、Tiの酸化物、または、Fe、Co、Cu、Niを含む着色成分、希土類イオンとしてのEu、Sm、Nd、または有機色素を含有させたことを特徴とする有機-無機ハイブリッド低融点ガラスである。

【0011】 更に、本発明は、アルキルクロルシランと亜リン酸を加熱し反応させることを特徴とする上記の有機-無機ハイブリッド低融点ガラスの製造方法である。

【0012】 更に、本発明は、アルキルクロルシランと亜リン酸および金属塩化物を加熱し反応させることを特徴とする上記の有機-無機ハイブリッド低融点ガラスの製造方法である。

【0013】 本発明において、反応時に共存させて用いられる金属塩化物としては、二価の金属の塩化物等があげられるが、これらのうちで好ましい金属はSnの他にGe、Al、Znがある。

【0014】 本発明の特徴としては、出発原料としてアルキルクロルシラン $R_xSiCl_{4-x}$ を用いる点が挙げられ、本発明の有機-無機ハイブリッド低融点ガラスは、シリコンとは全く異なる新しいコンセプトに基づき合成製造される。

【0015】 即ち、シロキサン骨格を有機官能基でターミネートすることにより、ネットワーク次元を下げ、ガ

ラス自体を低融点化しているために、その物性はプラスチックよりむしろ低融点ガラスに類似している。

【0016】本発明の有機-無機ハイブリッド低融点ガラスは、シール剤として用いると気密性がよい。更に、光機能性等を有する機能性有機物のホストとして多くの応用が期待される。

【0017】また、このガラスに微量のNb、Zr、Ti、Inなどを酸化物として導入することにより耐水性を向上させたり、Fe、Co、Cu、Niなどの着色成分を酸化物として導入することもできる。また、希土類イオン(Eu、Sm、Ndなど)や有機色素も含有させることができる。

【0018】本発明で得られる有機-無機ハイブリッド低融点ガラスおよびその製造方法の特徴を列挙すると次のようになる。

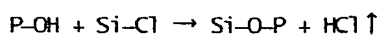
- ・均一なバルク体である。
- ・反応系に水を含まないために容易に無水のバルク体を得ることができる。
- ・反応温度は室温から300℃以下とし、従来と比較して低温で行われ、バルク体合成時のエネルギーを抑制することができるため、環境負荷が小さい。
- ・低温で合成できるため、有機色素を分解せずに含有することが出来、その溶解度も高い。
- ・得られた非晶質バルク体はガラスの性質を備えている。
- ・得られたバルク体はガラスの特徴である高い成形性を有しており、ファイバーや薄膜形状への加工が容易である。
- ・目的生成物以外の反応生成物は気化し、系外へと放出される。

・酸化物骨格およびそれに結合した有機官能基により形成されているため、従来の有機-無機複合体と比べて組成による物性の制御性が高い。

・有機官能基の存在により、多量の機能性有機物をガラス中に導入することができる。また、その種類を変えることによる導入する有機物の種類を選択することができる。

【0019】

【発明の実施の形態】本発明は出発原料としてアルキルクロロシラン( $R_xSiCl_{4-x}$ )と亜リン酸( $H_3PO_3$ )を用いた場合、次に示す反応に基づいて有機-無機ハイブリッド低融点ガラスが形成される。



この反応において、反応生成物であるHClがガスとして系外に放出されるため、反応は一方方向にのみ進行し緻密なバルク体が形成される。

【0020】また、出発原料に亜リン酸を用いることにより、構造の制御が容易となる。亜リン酸はオルトリン酸に比べOH基の数が一つ少なく、前駆体の種類が少なくなり構造を制御しやすい。

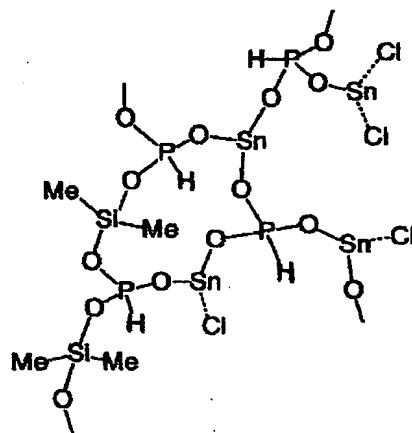
【0021】また、これらの系に塩化スズ等の金属塩化物を共存させて反応させても同じく緻密でかつ、低融点バルク体が製造でき、軟化点が上昇し、より強固なガラスが得られる。他の金属塩化物を用いた場合でも、基本的な反応機構は同じである。

【0022】本発明において得られる、有機-無機ハイブリッド低融点ガラスの好ましい組成は、 $xR_xSiCl_{4-x} \cdot 2H_3PO_3 \cdot 2MCl_2$  ( $x=0.1 \sim 2$ ) (ただしRはメチル基又はエチル基、Mは2価の金属)であり、アルキルクロロシランと亜リン酸、またはアルキルクロロシランと亜リン酸および金属塩化物を、水を使用せずに加熱反応させることにより製造される。

【0023】例えば、Sn系のガラスとしては、例えば  $xMe_xSiCl_{4-x} \cdot 2H_3PO_3 \cdot 2SnCl_2$  が挙げられ、 $x=1$  の場合次のような構造をとる。

【0024】

【式1】



【0025】

【実施例】以下実施例をあげて本発明を説明するが、本発明は以下の実施例により限定されるものではない。

実施例1

出発原料には亜リン酸( $H_3PO_3$ )、ジメチルジクロロシラン( $Me_2SiCl_2$ )、塩化スズ( $SnCl_2$ )を用いる。作製サンプルの組成は  $H_3PO_3 : Me_2SiCl_2 : SnCl_2 = 2 : x$  ( $0.5, 1, 1.5$ ):2の3種類とする。窒素雰囲気下の反応装置中で亜リン酸にジアルキルジクロロシランを加え、室温で3時間攪拌した。この段階で塩化スズを添加した。これを同じく窒素雰囲気下160℃で、更に、3時間加熱した。更に、3種類の資料を200℃で1.5時間と、200℃で3時間、加熱処理し、最終生成物である有機-無機ハイブリッド低融点ガラスを、計6個の試料として得た。2段階の加熱反応としたのは、より緻密なバルク体を得るためである。

【0026】本発明の有機-無機ハイブリッド低融点ガラスの作製スキームを図1に示す。

【0027】図2は、塩化スズを用いた有機-無機ハイブリッド低融点ガラスのガラス転移温度の組成依存性を

示すグラフである。

【0028】図2のグラフのように、得られた試料は組成と反応時間に応じて様々なガラス転移点を示す。ガラス転移温度は15～40℃まで組成と時間に応じて変化し、低融点ガラスの特徴である低いガラス転移温度を自在に変化させることができた。

【0029】本発明の有機-無機ハイブリッド低融点ガラスは、高分子ガラスと異なりネットワーク次元だけではなく、バルク体構成元素間の化学結合性もガラス転移温度に影響を与え、アルキルクロルシランの有機部分あるいは同時に添加する金属を適切に選択することにより、非常に広範囲な物性制御（ガラス転移温度）が可能となる。

#### 実施例2

実施例1において、塩化スズの代わりに塩化ゲルマニウムを使った他は同様な反応を行ったところ、塩化スズの場合と同様な淡黄色透明な板状体の最終生成物が得られた。作製サンプルの組成は  $H_3PO_3 : Me_2SiCl_2 : AlCl_3 = 2 : x (0.5, 1, 1.5) : 2$  であった。また、この試料のガラス転移点 ( $T_g$ ) は組成に応じて様々な傾向を示す。結果を塩化ゲルマニウム、塩化アルミニウム、塩化亜鉛を各々用いた各有機-無機ハイブリッド低融点ガラスのガラス転移温度の組成依存性を示すグラフである図3に示す。

#### 実施例3

実施例1において、塩化スズの代わりに塩化アルミニウムを使った他は同様な反応を行ったところ、塩化スズの場合と同様な淡黄色透明な板状体の最終生成物が得られ\*

た。作製サンプルの組成は  $H_3PO_3 : Me_2SiCl_2 : AlCl_3 = 3 : x (0.5, 1, 1.5) : 1$  であり、そのガラス転移点 ( $T_g$ ) は組成に応じて様々な傾向を示す。結果を図3に示す。

#### 実施例4

実施例1において、塩化スズの代わりに塩化亜鉛を使った他は同様な反応を行ったところ、塩化スズの場合と同様な淡黄色透明な板状体の最終生成物が得られた。作製サンプルの組成は  $H_3PO_3 : Me_2SiCl_2 : ZnCl_2 = 2 : x (0.5, 1, 1.5) : 2$  であり、そのガラス転移点 ( $T_g$ ) は組成に応じて様々な傾向を示す。結果を図3に示す。

#### 【0030】

【発明の効果】本発明の有機-無機ハイブリッド低融点ガラスの反応は、室温から300℃以下の低温で合成でき、得られたガラスは低い軟化温度と高い成形性（再溶融も可能）を有し、ファイバーや薄膜形状への加工が容易で、有機分子の熱分解しない程度の低温で機能性有機分子を分散させるホスト材料と成り得る。

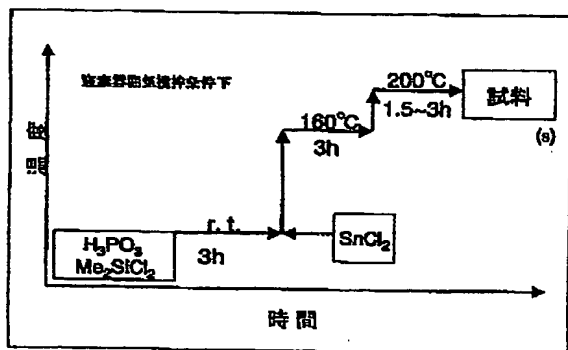
#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の有機-無機ハイブリッド低融点ガラス反応スキームの概念図である。

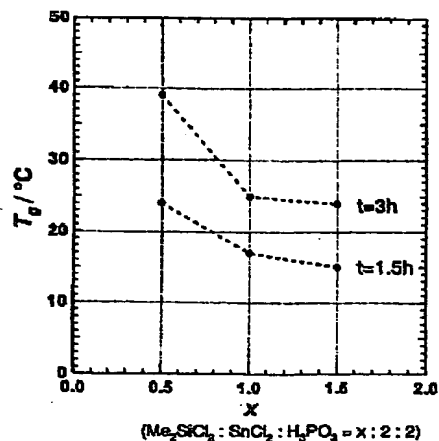
【図2】塩化スズを用いた有機-無機ハイブリッド低融点ガラスのガラス転移温度の組成依存性を示すグラフである。

【図3】塩化ゲルマニウム、塩化アルミニウム、塩化亜鉛を各々用いた各有機-無機ハイブリッド低融点ガラスのガラス転移温度の組成依存性を示すグラフである。

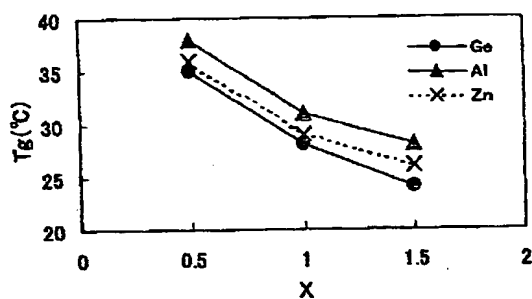
【図1】



【図2】



【図3】



(M=Ge,Zn)



フロントページの続き

(72)発明者 高橋 雅英

京都府宇治五ヶ庄 京都大学職員宿舎1 -  
113

(72)発明者 新居田 治樹

京都府宇治五ヶ庄 京都大学職員宿舎1 -  
113

Fターム(参考) 2H047 QA04 TA41

4H017 AA26 AC04 AD05 AE03 AE05

4J030 CA02 CB35 CC15 CC18 CD11

CG06

4J035 BA01 CA041 CA271 HA05

HA06 HB01 LB17